

PAT-NO: JP409157344A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09157344 A  
TITLE: POLYURETHANE ELASTOMER AND ITS  
PRODUCTION  
PUBL-DATE: June 17, 1997

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
NAGASHIMA, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
INOAC CORP N/A

APPL-NO: JP07345780  
APPL-DATE: December 8, 1995

---

INT-CL (IPC): C08G018/10, C08G018/42 , C08G018/65 ,  
C08G018/76

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane elastomer which is based on an isocyanate-terminated prepolymer formed from a polyester polyol and a low-cost MDI and having a long pot life and has strengths, durability, etc., similar to those of a polyurethane elastomer based on an NDI prepolymer.

SOLUTION: An isocyanate-terminated prepolymer is obtd. by reacting 100 pts.wt. polyester polyol having a mol.wt. of 1,000-3,000 with 35-50 pts.wt. pure MDI and reacting 100 pts.wt. the resultant product with 0.3-0.5 pt.wt.

low-mol.- wt. polyol such as ethylene glycol. Thus obtd.  
prepolymer, 0.5-1.0  
pt.wt. hydroxyl-terminated prepolymer formed by reacting  
1mol of a polyol  
having a mol.wt. of 500-3,000 with about 0.2-0.4mol of a  
polyisocyanate (e.g.  
TODI), and a cross-linking component contg. required amts.  
of a low-mol.-wt.  
polyol as the main cross-linker, an amine catalyst, etc.,  
are mixed under  
stirring, poured into a mold, reacted, and demolded, thus  
giving a molded  
polyurethane elastomer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157344

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/10	N F T		C 0 8 G 18/10	N F T
18/42	N D W		18/42	N D W
18/65	N E X		18/65	N E X
18/76	N F H		18/76	N F H

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-345780

(22) 出願日 平成7年(1995)12月8日

(71) 出願人 000119232

株式会社イノアックコーポレーション

愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号

(72) 発明者 長嶋 徹

岐阜県海津郡南濃町吉田228番地 株式会

社イノアックコーポレーション南濃事業所内

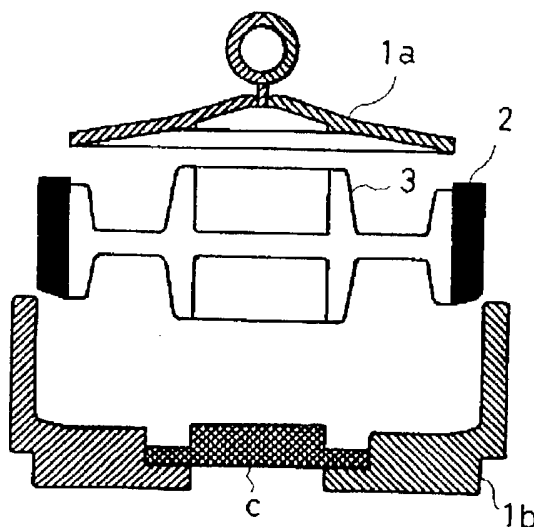
(74) 代理人 弁理士 小島 清路

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンエラストマー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリエステルポリオールと安価なMDIとからなる使用可能時間の長いイソシアネート末端プレポリマーを使用し、NDIを使用したプレポリマーの場合と同等の強度、耐久性等を有するポリウレタンエラストマーを提供する。

【解決手段】 特定の分子量のポリエステルポリオール100重量部と純MDI35～50重量部とを反応させた後、生成物100重量部に対して、0.3～0.5重量部のエチレングリコール等、低分子量ポリオールを添加し、反応させイソシアネート末端プレポリマーを得る。これに特定分子量のポリオール1モルにTODI等のポリイソシアネートを0.2～0.4モル程度反応させて得られる水酸基末端プレポリマー0.5～1.0重量部、及び主架橋剤である低分子量ポリオール及びアミン系触媒等を各々所要量含む架橋成分を混合して攪拌した後注型し、反応、硬化後脱型してポリウレタンエラストマー成型品を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート末端プレポリマー、水酸基末端プレポリマー及び架橋成分を混合、攪拌し、反応、硬化させて得られるポリウレタンエラストマーにおいて、

上記イソシアネート末端プレポリマーは、数平均分子量が1000～3000のポリエステルポリオール(A)と、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートとを、1:0.2～0.6の重量比で反応させ、その反応生成物100重量部に対して、更に0.1～2.0重量部の低分子量ポリオール(a)を添加し、反応させて得られるものであり、上記水酸基末端プレポリマーは、数平均分子量が500～3000のポリエステルポリオール(B)及び/又はポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを、1:0.05～0.5のモル比で反応させて得られるものであって、上記架橋成分は、低分子量ポリオール(b)を主架橋剤として含むものであることを特徴とするポリウレタンエラストマー。

【請求項2】 上記ポリイソシアネートが、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート及び3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のポリウレタンエラストマー。

【請求項3】 上記水酸基末端プレポリマーは、上記ポリエステルポリオール(A)を100重量部とした場合に、0.1～1.5重量部である請求項1又は2記載のポリウレタンエラストマー。

【請求項4】 下記の走行耐久試験における上記エラストマーを使用した車輪の走行耐久距離が100km以上、該車輪のエラストマー部の表面温度が70℃以下である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のポリウレタンエラストマー。

走行耐久距離；図1及び図2に示す車輪に400kgの定常負荷をかけ、速度5km/時間又は10km/時間で走行させた場合に、エラストマー部が破壊に至るまでの走行距離。

エラストマー部の表面温度；車輪の破壊時或いは100km走行時のエラストマー部の表面温度を表面温度計によって測定。

【請求項5】 下記の評価方法による上記イソシアネート末端プレポリマーの使用可能時間が4時間以上である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポリウレタンエラストマー。

使用可能時間；上記イソシアネート末端プレポリマーを調製後、そのプレポリマーを使用して製造した成型品の脱型時に、異常（割れ、フロー模様、ボケット）を生ずるに至る時間。

【請求項6】 数平均分子量が1000～3000のポ

リエステルポリオール(A)と、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートとを、1:0.2～0.6の重量比で反応させ、その後、反応生成物100重量部に対して、0.1～2.0重量部の低分子量ポリオール(a)を添加し、反応させて、部分的に架橋されたイソシアネート末端プレポリマーを得、次いで、該イソシアネート末端プレポリマー、数平均分子量が500～3000のポリエステルポリオール(B)及び/又はポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを、1:0.05～0.5のモル比で反応させて得られる水酸基末端プレポリマー、及び低分子量ポリオール(b)を主架橋剤として含む架橋成分を混合、攪拌し、反応、硬化させることを特徴とするポリウレタンエラストマーの製造方法。

【請求項7】 上記ポリイソシアネートが、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート及び3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種である請求項6記載のポリウレタンエラストマーの製造方法。

【請求項8】 上記水酸基末端プレポリマーは、上記ポリエステルポリオール(A)を100重量部とした場合に、0.1～1.5重量部である請求項6又は7記載のポリウレタンエラストマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム状の弾性を有するポリウレタンエラストマー及びその製造方法に関する。本発明のポリウレタンエラストマー（以下、エラストマーということもある。）は、機械的強度が大きく、また、車輪に使用した場合など、高荷重、高速下での発熱が少なく、走行耐久性に優れる。そのため、ソリッドタイヤ等の他、ロール、ベルト等の回転体用の弾性部材として利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】ポリウレタンエラストマーは、従来より防振材、シール材、衝撃吸収材等として利用されている。このエラストマーは、従来、イソシアネート末端プレポリマー（以下、NCO末端プレポリマーという。）に、低分子量ポリオール、触媒などからなる架橋成分を加え、攪拌、混合し、反応、硬化させることにより得られている。このNCO末端プレポリマーは、ポリオールと有機酸類とを縮重合させて得られる数平均分子量が1000～3000のポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させ、調製されている。

【0003】上記のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパン等に、エチレンオキサイド、ア

ロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたものなどが挙げられる。また、有機酸類としては、マロン酸、マレイン酸、アジピン酸及びテレフタル酸等が例示される。これらはそれぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、ポリイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート及びそれらの混合物、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)及びナフタレン-1, 5-ジイソシアネート(NDI)などが使用される。

【0004】上記のようにして得られるエラストマーの中で、特にポリイソシアネートとしてNDIを使用したものは、機械的強度に優れる。また、ソリッドタイヤ又はロール等に使用した場合、高荷重下に高速回転させても発熱が小さく、溶融破壊し難く、耐久性に優れる。しかし、NDIは高価であり、また、ポリエステルポリオールとNDIとの反応により得られるNCO末端プレポリマーは、その使用可能時間が短いという問題もある。

【0005】一方、汎用のポリイソシアネートであるMDIは安価であり、また、得られるNCO末端プレポリマーの使用可能時間が長い、エラストマー製造時の作業性も良好である。しかし、機械的強度、或いはソリッドタイヤなどに使用した場合に、その走行耐久性等の点で十分な性能を有するエラストマーを得ることができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のポリウレタンエラストマーの上記欠点を克服するものであり、ポリイソシアネートとして安価なMDIを使用し、使用可能時間の長いNCO末端プレポリマーを得、且つ、NDIを使用したプレポリマーの場合と同等の機械的強度、耐熱性及び耐久性等を有するエラストマー及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】第1発明のポリウレタンエラストマーは、イソシアネート末端プレポリマー、水酸基末端プレポリマー及び架橋成分を混合、攪拌し、反応、硬化させて得られるポリウレタンエラストマーにおいて、上記イソシアネート末端プレポリマーは、数平均分子量が1000~3000のポリエステルポリオール(A)と、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートとを、1:0.2~0.6の重量比で反応させ、その反応生成物100重量部に対して、更に0.1~2.0重量部の低分子量ポリオール(a)を添加し、反応させて得られるものであり、上記水酸基末端プレポリマーは、数平均分子量が500~3000のポリエステルポリオール(B)及び/又はポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを、1:0.05~0.5のモル比で反応させて得られるものであって、上記架橋成分は、低分子量ポリオール(b)を主架橋剤として含むもので

あることを特徴とする。

【0008】上記「ポリエステルポリオール(A)」としては、各種ポリオールと有機酸類のそれぞれ1種又は2種以上を縮重合させて得られるものを使用することができる。ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパン等に、エチレンオキサイド、ジエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及び1, 4-ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたものなどが挙げられる。また、有機酸類としては、マロン酸、マレイン酸、アジピン酸及びテレフタル酸等を使用することができる。

【0009】更に、上記縮合系のポリエステルポリオールの他、ポリカプロラクトンポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリエステルポリオール等の非縮合系のポリエステルポリオールを使用することもできる。上記各種ポリエステルポリオールは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。ポリエステルポリオール(A)の「数平均分子量は、1000~3000」の範囲である。この分子量が特に1500~2500の範囲であれば、ポリイソシアネートとの反応がスムーズに進み易く、且つ高荷重、高速下での機械疲労に耐えるのに適した分子鎖長であってより好ましい。

【0010】上記「MDI」は純MDIである。純MDIは官能基数が2であり、上記ポリエステルポリオールとの反応で生成するNCO末端プレポリマーが鎖構造となり、得られるエラストマーが優れた耐久性を持つものとなる。純MDI以外の、例えば、粗MDI、カルボジイミド変性MDIは平均官能基数が2~3であり、NCO末端プレポリマーに乱れた網状構造が形成される。そのため、得られるエラストマーは伸びが小さく、特に高荷重、高速下での発熱が大きく、走行耐久性等に劣ったものとなる。

【0011】上記「NCO末端プレポリマー」は、上記ポリエステルポリオール(A)と上記MDIを「1:0.2~0.6の重量比」で反応させ、その反応生成物に更に低分子量ポリオール(a)を添加し、反応させて得られる。MDIがポリエステルポリオール(A)1に対して0.2未満では、プレポリマー中のフリーのMDI含有量が少なくなり、プレポリマー生成時の液の粘度が上昇して作業性が低下する。

【0012】また、上記の重量比が0.6を越える場合は、プレポリマー中のフリーのMDI含有量が多くなり、架橋剤との反応が速く、フロー模様やポケットが発生し易くなる。更に、エラストマーの機械的強度及び耐久性等も低下する。上記重量比が0.3~0.5の範囲であれば、プレポリマー生成時の作業性、及びエラストマーの耐久性等がより優れたものとなり好ましい。

【0013】上記「低分子量ポリオール(a)」として

は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタメチレングリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール及びトリメチロールプロパン等を使用することができる。これらはその末端に2乃至3個の活性水素基を有する短鎖長の低分子量アルキレンポリオールである。この低分子量ポリオール (a) は、上記のポリエステルポリオール (A) とMDIとの反応生成物100重量部〔少量のポリエステルポリオール (A) とMDIが未反応のまま残ることもあり得るが、ここでは使用するポリオールとMDIとの合計量を100重量部とする。〕に対して、「0.1〜2.0重量部」添加される。

【0014】上記添加量が0.1重量部未満では、NC O末端プレポリマーに実質的に架橋構造が形成されない。また、2.0重量部を越える場合は、プレポリマー中のハードセグメントが増加し、成型品の柔軟性が低下して、耐久性に劣ったものとなる。また、プレポリマーの粘度が高くなり、作業性も低下する。低分子量ポリオール (a) の添加量は0.3〜1.5重量部の範囲がより好ましく、この範囲であればプレポリマー中に適度な架橋構造が形成され、優れた耐久性等を有するエラストマーが得られる。

【0015】上記「水酸基末端プレポリマー」(以下、OH末端プレポリマーという。)を形成するための上記「ポリエステルポリオール (B) 及び/又はポリエーテルポリオール」は、その「数平均分子量が500〜3000」のポリオールである。ポリエステルポリオール (B) としては、ポリエステルポリオール (A) と同一のものを使用してもよいし、その数平均分子量が上記範囲内の他のポリエステルポリオールを使用してもよい。

【0016】また、ポリエーテルポリオールは、その数平均分子量が上記範囲内であれば、エラストマー生成に通常使用されるものを、特に制限されることなく使用することができる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン等の多価アルコールを、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドによって鎖延長した一般的なポリエーテルポリオールが挙げられる。この他、ポリマーポリオール、アミン変性ポリオール等の変性ポリオールなども使用することができる。

【0017】上記のポリエステルポリオール (B) 及び/又はポリエーテルポリオールの数平均分子量は、特に1000〜2500の範囲が好ましい。この分子量範囲であれば、得られるOH末端プレポリマーと架橋成分との分散性が良好であり、且つ優れた耐久性を有するエラストマーを得ることができる。また、これらポリオールは、それぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、両者の1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0018】また、OH末端プレポリマーを形成するための上記「ポリイソシアネート」としては、前記の2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート及びそれらの混合物の他、MDI、NDI等を特に制限されることなく使用することができる。

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート (TODI)、NDI及び3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートは特に好ましく、これらのポリイソシアネートを使用すればより優れた耐久性等を有するエラストマーが得られる。

【0019】OH末端プレポリマーは、ポリエステルポリオール (B) 及び/又はポリエーテルポリオール1モルに対してポリイソシアネート「0.05〜0.5モル」を反応させて得られる。ポリイソシアネートが0.05モル未満では、エラストマー原料中のポリイソシアネートの含有量が低下し、得られるエラストマーの機械的強度及び耐久性等が低下する。

【0020】また、ポリイソシアネートが0.5モルを越える場合は、OH末端プレポリマーの粘度上昇、架橋成分との親和性不足及び層分離等を生ずる。そのためNC O末端プレポリマーとの反応が不均一となり、得られるエラストマーの耐久性等が低下する。上記ポリイソシアネートのモル数は0.1〜0.4の範囲が好ましく、この範囲であればより優れた耐熱性及び耐久性等を有するエラストマーを得ることができる。

【0021】更に、OH末端プレポリマーは、ポリエステルポリオール (A) を100重量部とした場合に、「0.1〜1.5重量部」使用することが好ましい。この使用量が0.1重量部未満では、エラストマー原料全体に対するTODI等のポリイソシアネートの割合が低くなり、エラストマーの耐熱性及び耐久性が低下する傾向にある。

【0022】また、OH末端プレポリマーが1.5重量部を越える場合は、OH末端プレポリマーの割合が高くなり、架橋成分に対する分散性の低下等で均一な反応が阻害されることがある。その結果、上記と同様得られるエラストマーの耐熱性及び耐久性等が低下する。更に、TODI等のポリイソシアネートの含有量の増加のため、エラストマーが硬くなることもある。上記使用量が0.3〜1.2重量部の範囲であれば、OH末端プレポリマーの低分子量ポリオール (b) に対する分散性がより良好となり、特に優れた性能のエラストマーが得られる。

【0023】上記「架橋成分」には、主架橋剤である低分子量ポリオール (b) の他に、触媒、着色剤等が配合される。尚、低分子量ポリオール (b) としては、前記の低分子量ポリオール (a) として例示したもの等を使用することができる。低分子量ポリオール (a) と (b) とは同一のものを使用してもよいし、異なったものを使用してもよい。架橋成分中の低分子量ポリオール

(b)の量比は特に限定されないが、架橋成分の全量1に対して0.7以上であることが好ましい。この場合、得られるエラストマーは分子配列が整った網状構造となり、機械的強度及び特に高荷重、高速下での走行耐久性等に優れたものとなる。

【0024】第6発明のポリウレタンエラストマーの製造方法は、数平均分子量が1000～3000のポリエステルポリオール(A)と、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートとを、1:0.2～0.6の重量比で反応させ、その後、反応生成物100重量部に対して、0.1～2.0重量部の低分子量ポリオール

(a)を添加し、反応させて、部分的に架橋されたイソシアネート末端プレポリマーを得、次いで、該イソシアネート末端プレポリマー、数平均分子量が500～3000のポリエステルポリオール(B)及び/又はポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを、1:0.05～0.5のモル比で反応させて得られる水酸基末端プレポリマー、及び低分子量ポリオール(b)を主架橋剤として含む架橋成分を混合、攪拌し、反応、硬化させることを特徴とする。

【0025】上記の方法では、ポリエステルポリオール(A)とMDIとを反応させた後、その反応生成物に、OH末端プレポリマー及び架橋成分を添加する前に(架橋剤が存在しない状態で)、低分子量ポリオール(a)を添加して反応させる。それによって、その一部が架橋されたNCO末端プレポリマーが調製される。本発明の製造方法では、このNCO末端プレポリマーに、OH末端プレポリマーと、低分子量ポリオール(b)を主架橋剤として含む架橋剤とを組み合わせて使用することを特徴とする。

【0026】尚、NCO末端プレポリマー、OH末端プレポリマー及び架橋成分は、NCO末端プレポリマーのイソシアネート当量と、OH末端プレポリマー及び架橋成分の合計水酸基当量とが0.7～1.3の範囲となるように混合され、使用される。また、必要に応じて、その他の助剤を使用することもできる。そのような助剤としては、エラストマー原料の粘度を低下させ、攪拌、混合を容易にするための各種の液状難燃剤、希釈剤或いは酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等の添加剤などが挙げられる。それらの使用量は得られるエラストマーの性能を著しく損ねない限り特に限定はされない。

【0027】本発明では、安価であって、その使用可能時間が長く、エラストマー製造時の作業性に優れたMDIを使用している。このMDIを用いたこれまでの技術では、得られるエラストマーをソリッドタイヤなどに使用した場合、その走行耐久性が劣っていることが知られている。特に高速で大荷重を受けるような場合、その走行性能は大きく低下する。

【0028】しかし、本発明においては、上記のように、その構成分子の一部が架橋反応により結合され、内

部構造が強化されたNCO末端プレポリマーが使用される。そして、特に耐熱性の高いTODI等のポリイソシアネートを含むOH末端プレポリマーを併用してエラストマーが製造される。その結果、MDIを用いたにもかかわらず、NDIを使用したNCO末端プレポリマーの場合と同等の優れた機械的強度、走行耐久性等を有するエラストマーが得られる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例によって本発明を詳しく説明する。

(1) 使用原料

(a) ポリイソシアネート

①純MDI：日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名「ミリオネートMT」

②NDI：三井東圧化学株式会社製、商品名「コスモネートND」

【0030】(b) ポリエステルポリオール

①ポリエチレンアジペートポリエステルポリオール：大日本インキ化学工業株式会社製、商品名「ODX-286」(数平均分子量；1000、水酸基価；112)

②ポリエチレンアジペートポリエステルポリオール：日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名「ニッポラン4040」(数平均分子量；2000、水酸基価；56)

【0031】③ポリカプロラクトンポリエステルポリオール：ダイセル化学工業株式会社製、商品名「PLACCEL 220」(数平均分子量；2000、水酸基価；56)

④ポリカーボネートポリエステルポリオール：ダイセル化学工業株式会社製、商品名「PLACCEL CD-220」(数平均分子量；1000、水酸基価；112)

【0032】(c) ポリエーテルポリオール

①ポリテトラメチレングリコール：三洋化成株式会社製、商品名「PTMG-2000」(数平均分子量；2000、水酸基価；56)

(d) 低分子量ポリオール

①エチレングリコール：日曹油化学工業株式会社製(分子量；62、水酸基価；1808)

②1,4-ブチレングリコール：BASF社製(分子量；90、水酸基価；1245)

【0033】(e) OH末端プレポリマー

①上記ポリエステルポリオール②1モルに対してTODIを0.3モル反応させて得られたプレポリマー。

②上記ポリエステルポリオール④1モルに対してTODIを0.3モル反応させて得られたプレポリマー。

③上記ポリエーテルポリオール①1モルに対してTODIを0.3モル反応させて得られたプレポリマー。

尚、TODIとしてはいずれも日本曹達株式会社製、商品名「TODI」を使用した。

【0034】(f) 触媒

トリエチレンジアミン(主成分):三共エアプロダクツ社製、商品名「DABCO 33LV」

【0035】(2) 各物性の測定方法

実施例及び比較例で得られたポリウレタンエラストマーについて、以下の方法により性能試験を行った。

(a)密度:試片(寸法:120×100×3mm)の重量を、その体積で除した。

(b)引張強度及び破断時伸び:JIS K 6301に準拠、3号試験片を使用、引張速度:500mm/分

(c)引裂強度:JIS K 6301に準拠、B型試験片を使用、引張速度:500mm/分

【0036】(d)エラストマーの割れ、フロー模様或いはポケット

図1に示す形状の金型を用いて車輪(ソリッドタイヤ、以下、タイヤという。)を成型し、脱型時に目視によって亀裂及びフロー模様の有無を確認する。僅かに亀裂或いはフロー模様があっても不良とする。また、ポケットは直径3mm以上の場合不良とする。尚、図1の金型は、上型1aは蓋となっており、下型1bは車輪の芯出しのための支持台Cを有する。脱型は、成型後、先ず上型1aを取り外し、次いで、支持台Cから芯金3を引き抜き、芯金3とエラストマー部2とからなるタイヤを上

方へ引き出す。  
【0037】尚、図1及び図2に示す成型品において、エラストマー部2は円筒状であり、その内径は13.0mm、外径は15.0mm、従ってエラストマー部2の厚さは1.0mmである。また、芯金3と接する側の長さは3.8mmであり、外面の長さ(タイヤの幅)は3.4mmである。このタイヤを使用して以下の(e)及び(f)の評価を実施した。

【0038】(e)走行耐久性:上記のタイヤに400kgの定常負荷をかけ、速度5km/時間又は10km/時間で走行させ、エラストマー部が破壊に至るまでの走行距離を記録する。尚、100km以上走行しても破壊しないことを目標とする。

(f)エラストマー部の表面温度:車輪の破壊時或いは100km走行時のエラストマー部の表面温度を表面温度計(RKC社製、型式「DP-100」)によって測定

する。

【0039】(g)NCO末端プレポリマーの使用可能時間:NCO末端プレポリマーを調製後、30~60分経過毎にそのプレポリマーを使用して上記のタイヤを成型し、脱型時に割れ、フロー模様或いはポケット等の異常を生ずることなく、良品が得られる限界までの時間で表す。

【0040】本発明のエラストマーの成型及び脱型は広範囲の条件下に実施されるが、上記「使用可能時間」は下記条件の範囲において、良品が得られるか否かを評価したものであり、この条件下に4時間以上使用可能であるNCO末端プレポリマーを使用すれば、より優れた性能のエラストマーを得ることができる。

【0041】①成型時のNCO末端プレポリマーの温度:60~100℃(90℃)

②成型時の架橋成分の温度:60~100℃(90℃)

③成型時の温度:60~100℃(90℃)

④反応硬化温度:90~120℃(100℃)

⑤脱型に要する時間:25~45分(35分)

尚、実施例及び比較例においては上記括弧内の条件で成型と脱型を行った。

【0042】(3) 実施例、比較例のエラストマー原料の組成

実施例1~9〔ポリエステルポリオール(A)及び(B)として、縮合系と非縮合系、また、OH末端プレポリマーの場合は、ポリオールとして更にポリエーテルポリオールを、適宜組み合わせた例〕のエラストマー原料の組成を表1及び表2に示す。また、比較例1~6のエラストマー原料の組成を表3に示す。各表中の各成分の割合はすべてポリエステルポリオール(A)を100重量部とした場合の重量部で表されている。尚、低分子量ポリオール(a)の欄の括弧内の数値は、ポリエステルポリオール(A)とMDIの合計量を100重量部として換算した低分子量ポリオール(a)の使用量比を表す。

【0043】

【表1】



表 1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリマー	ポリエステルポリオール (A)	①	100	—	—	—	—
		②	—	100	100	100	—
		③	—	—	—	—	100
	ポリイソシアート ①		50	37	37	37	37
	低分子量ポリオール(a) ①		0.5 (0.33)	0.5 (0.36)	0.5 (0.36)	0.5 (0.36)	0.5 (0.36)
	末端イソシアート含有量 (%)		5.11	5.47	5.47	5.47	5.47
	OH末端ポリマー ①		0.7	2.0	0.7	0.05	0.7
架橋成分	低分子量ポリオール(b) ②		7.47	7.27	7.31	7.33	7.31
	触媒		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

【0044】

\* \* 【表2】

表 2

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
	ポリエステルポリオール (A)	①	—	100	100	100
		④	100	—	—	—
	ポリイソシアート ①		50	50	50	50
ポリマー	低分子量ポリオール (a)	①	0.5 (0.33)	—	0.5 (0.33)	0.5 (0.33)
		②	—	0.7 (0.47)	—	—
	末端イソシアート含有量 (%)		5.11	5.09	5.11	5.11
	OH末端ポリマー	①	0.7	0.7	—	—
		②	—	—	0.7	—
		③	—	—	—	0.7
	低分子量ポリオール(b) ②		7.47	7.57	7.45	7.57
架橋成分	触媒		0.01	0.01	0.01	0.01

【0045】

※40※ 【表3】

表 3

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
プレポリマー	ポリエステルポリオール (A) ②		100	100	100	100	100	100
	ポリイソシアネート	①	37	37	37	37	37	—
		②	—	—	—	—	—	27
	低分子量ポリオール (a) ①		2.9 (2.1)	0.1 (0.07)	0.5 (0.36)	—	—	—
	末端イソシアネート含有量 (%)		3.93	5.88	5.47	5.99	5.99	5.20
	OH末端プレポリマー ①		0.7	0.7	—	0.7	—	—
架橋成分	低分子量ポリオール (b) ②		5.34	5.69	7.33	7.97	7.99	8.43
	触媒		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

【0046】実施例1～9及び比較例1～6

表1及び表2並びに表3のプレポリマーの項に示すポリエステルポリオール (A) とポリイソシアネートとを反応器中へ投入して反応させた。その後、得られた反応生成物に低分子量ポリオール (a) を添加し (各実施例と比較例1～3の場合)、混合、攪拌して反応させ、NCO末端プレポリマーを得た。一方、前記(1) 使用原料、(e) OH末端プレポリマーの項に記載のポリオールとポリイソシアネートを使用し、上記と同様にしてOH末端プレポリマー (各実施例と比較例1～2及び4の場合) を製造した。また、架橋剤と触媒とを混合し、均一に攪拌して架橋成分とした。

\* 【0047】上記NCO末端プレポリマーと、OH末端プレポリマー及び架橋成分を、それぞれ所定の温度に調温した。その後、NCO末端プレポリマーのイソシアネート当量と、OH末端プレポリマー及び架橋成分の合計水酸基当量の比が1.1となる量比で混合、攪拌した後、金型中へ注型し、タイヤを得た。得られたタイヤのエラストマー部の物性等を上記方法に従って測定、評価した。実施例1～9の結果を表4及び表5に、また比較例1～6の結果を表6に示す。

【0048】

【表4】

\*  
表 4

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
一般物性	密度 (g/cm <sup>3</sup> )			1. 2 2	1. 2 2	1. 2 3	1. 2 2	1. 2 2
	引張強度 (MPa)			5 0	4 0	5 5	5 5	5 5
	破断時伸び (%)			4 5 0	4 0 0	5 0 0	5 5 0	5 0 0
	引裂強度 (kN/m)			1 1 0	9 5	1 1 5	1 1 5	1 1 0
走行	走行	速	10km/H	1 0 0	8 0	1 0 0	8 0	1 0 0
耐久性	距離数 (km)	度	5km/H	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
表面温度 (℃)		速	10km/H	7 0	8 0	6 5	8 0	6 5
		度	5km/H	6 5	6 5	6 5	6 5	6 0
ポリリマ-使用可能時間 (Hr)				6	6	6	6	6

【0049】

※ ※【表5】

表 5

				実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 8
一般物性	密度 (g/cm <sup>3</sup> )			1. 2 2	1. 2 3	1. 2 2	1. 2 3
	引張強度 (MPa)			5 0	5 0	5 5	5 5
	破断時伸び (%)			4 5 0	5 5 0	5 0 0	5 0 0
	引裂強度 (kN/m)			1 2 0	1 1 0	1 1 5	1 1 0
走行 耐久性	走行	速	10km/H	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	距離数 (km)	度	5km/H	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
表面温度 (℃)		速	10km/H	6 0	6 5	6 5	6 5
		度	5km/H	6 0	6 0	6 0	6 5
ポリマー使用可能時間 (Hr)				6	6	6	6

【0050】

\* \* 【表6】  
表 6

				比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
一般物性	密度 (g/cm <sup>3</sup> )			1. 2 1	1. 2 3	1. 2 1	1. 2 3	1. 2 2	1. 2 6
	引張強度 (MPa)			5 0	5 0	5 0	5 0	4 5	5 0
	破断時伸び (%)			6 0 0	5 0 0	5 0 0	4 5 0	4 5 0	4 5 0
	引裂強度 (kN/m)			1 0 5	1 1 0	1 1 0	1 0 5	1 1 0	1 2 0
走行 耐久性	走行	速	10km/H	3 0	3 0	4 0	3 0	1 0	1 0 0
	距離数 (km)	度	5km/H	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
表面温度 (℃)		速	10km/H	1 0 5	9 5	9 5	9 5	1 1 0	7 0
		度	5km/H	7 5	6 5	6 5	6 5	7 0	6 0
ポリマー使用可能時間 (Hr)				6	6	6	6	6	3

【0051】表3及び表4の結果によれば、特定の架橋構造が導入されたNCO末端プレポリマー、第3発明又は第8発明の範囲内の使用量のOH末端プレポリマー及び架橋剤である低分子量ポリオール (b) を使用した各実施例では、エラストマー部に亀裂、フロー模様或いはポケットはまったく観察されなかった。また、使用したポリエステルポリオール (A) 及び低分子量ポリオール (a) の種類とその使用量、更にはOH末端プレポリマーの種類等にかかわらず、優れた引張強度、引裂強度等を有していることが分かる。

【0052】更に、走行耐久試験の結果では、速度が5 km/時間と低速の場合ではもとより、10 km/時間と高速であっても、いずれも100 km走行後のエラストマー部の表面温度は70℃以下と低い。そのため、発熱によるエラストマー部の溶融破壊を生ずることがなく、※50

※非常に優れた走行耐久性を有することが分かる。更に、NCO末端プレポリマーの使用可能時間もいずれも6時間と長い。

【0053】また、OH末端プレポリマーを第3発明及び第8発明の限定範囲外の量で使用した以外は、実施例3と同様にして製造した実施例2 (多い場合) 及び実施例4 (少ない場合) では、引張強度等はやや低いが問題ない程度であり、NCO末端プレポリマーの使用可能時間も長い。しかし、走行耐久性は上記の他の各実施例と比べてやや劣っており、高速での走行距離数は80 kmと100 km未満であるが、それでも以下の各比較例に比べれば優れていることが分かる。尚、亀裂、フロー模様或いはポケットは見られず、良好であった。

【0054】一方、表6の結果によれば、低分量ポリオール (a) とOH末端プレポリマーを使用しなかった以

外は、実施例3と同様にしてタイヤを製造した比較例5では、引張強度等及びNCO末端プレポリマーの使用可能時間は、各実施例と比べほとんど同等である。しかし、走行耐久試験においては、低速では問題ないものの、高速では、走行距離10kmでエラストマー部が溶融破壊し、非常に耐久性に劣るエラストマーであることが分かる。破壊時のエラストマー部の表面温度は110℃まで上昇していた。尚、亀裂、フロー模様或いはポケットは見られず、良好であった。

【0055】また、OH末端プレポリマーを使用しなかつた以外は、実施例3と同様にして車輪を製造した比較例3では、引張強度等及びNCO末端プレポリマーの使用可能時間は、各実施例と殆ど同等の性能である。しかし、高速の耐久試験では、走行距離40kmでエラストマー部が溶融破壊し、耐久性に劣る結果となった。尚、低分子量ポリオール(a)を添加しなかつた比較例4では、同様に走行距離30kmで溶融破壊し、耐久性に劣っていることが分かる。破壊時のエラストマー部の表面温度は比較例3、比較例4ともに95℃であった。尚、亀裂、フロー模様或いはポケットはいずれも見られず、

良好であった。

【0056】更に、比較例5のMDIに代えてNDIを使用してNCO末端プレポリマーを使用した比較例6では、引張強度等及び走行耐久性は各実施例と同等であり優れている。しかし、NCO末端プレポリマーの使用可能時間は各実施例の半分の3時間となっており、この点において劣っていることが分かる。尚、亀裂、フロー模様或いはポケットについては、調製後3時間以上経過したNCO末端プレポリマーを使用した成型品では、脱型時にフロー模様が見られた。

【0057】また、低分子量ポリオール(a)を第1発明の限定範囲外の量で使用した以外は、実施例3と同様にして製造した比較例1(多い場合)、比較例2(少ない場合)は、引張強度等及びNCO末端プレポリマーの使用可能時間は何ら問題ないものの、走行耐久性に劣る結果となった。尚、亀裂、フロー模様或いはポケットは

見られず、良好であった。

#### 【0058】

【発明の効果】第1発明のポリウレタンエラストマーでは、NCO末端プレポリマーを構成するポリイソシアネートとしてMDIを使用した場合の、プレポリマーの使用可能時間が長いという長所を維持しつつ、且つ従来その欠点とされていた高荷重、高速下での耐熱性を改良し、発熱によるエラストマーの溶融破壊が防止される。そして、ソリッドタイヤ等に使用した場合など、その走行耐久性がポリイソシアネートとしてNDIを使用した場合と同等のエラストマーを得ることができる。

【0059】また、第2発明では、OH末端プレポリマーを形成するためのポリイソシアネートとして、TODI等を使用することにより、また、第3発明では、OH末端プレポリマーの使用量を特定することにより、それぞれ特に優れた走行耐久性等を有するエラストマーが得られる。

【0060】更に、第4発明では、走行距離数が100km以上で、エラストマー部の表面温度が70℃以下である優れた耐久性を有するエラストマーが得られる。また、第5発明では、NCO末端プレポリマーの使用可能時間が4時間以上であり、作業性に優れたエラストマー原料が得られる。尚、第6～8発明では、低分子量ポリオールによって一部架橋された特定のNCO末端プレポリマー、OH末端プレポリマー及び架橋成分を使用し、加えて各プレポリマーを構成する成分等を特定することにより、上記第1～5発明の優れた特性を有するエラストマーを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

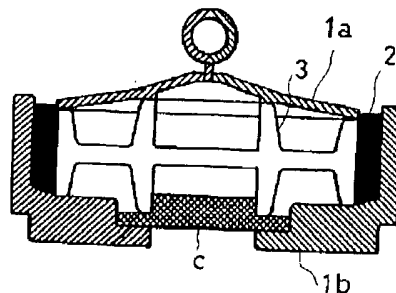
【図1】芯金とエラストマー部とからなる車輪及びそれを成型するための金型の縦断面図である。

【図2】金型の上型を取り外し、支持台から芯金を引き抜いた状態を示す車輪と金型の縦断面図である。

#### 【符号の説明】

1a; 上型、1b; 下型、2; エラストマー部、3; 芯金、C; 支持台。

【図1】



(11)

特開平9-157344

【図2】

